

**FLUORINEECONTAINING CATION EXCHANGE MEMBRANE HAVING
TWO LAYER STRUCTURE AND PRODUCTION THEREOF**

Patent number: JP54006887
Publication date: 1979-01-19
Inventor: SEKO MAOMI; YAMAKOSHI YASUMICHI; MIYAUCHI
KOUJI; FUKUMOTO MITSUNOBU; KIMOTO KIYOUJI;
HANE SHIYUNKOU; HAMADA MASATO
Applicant: ASAHI CHEMICAL IND
Classification:
- International: C08J5/22; C25B1/46; C25B13/08; C08J5/20;
C25B1/00; C25B13/00; (IPC1-7): B01D13/02; C08J5/22;
C25B1/46; C25B13/08
- european:
Application number: JP19770073068 19770620
Priority number(s): JP19770073068 19770620

Report a data error here

Abstract of JP54006887

PURPOSE: To cheaply produce the title exchange membrane of superior electrolytic performance and uniform quality by ponding a side chain having sulfonic acid groups of specified structure of one of parallel two layers of a membrane and a side chain having carboxylic acids of specified structure to the other.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑬日本国特許庁

⑭特許出願公開

公開特許公報

昭54—6887

①Int. Cl. ²	識別記号	②日本分類	庁内整理番号	③公開 昭和54年(1979)1月19日
C 08 J 5/22 //	1 0 3	13(9) F 131	7415-4F	発明の数 2
B 01 D 13/02		15 F 212.121	7433-4D	審査請求 未請求
C 25 B 1/46		13(7) D 14	6567-4K	(全 9 頁)
C 25 B 13/08		13(7) D 43	6567-4K	

④二層構造を有するフッ素系陽イオン交換膜及びその製造方法

⑤特 願 昭52—73068

⑥出 願 昭52(1977)6月20日

⑦発 明 者 世古真臣

東京都千代田区有楽町1丁目1番2号 旭化成工業株式会社内

同 山越保道

川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

同 宮内浩次

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

⑧発 明 者 福本光伸

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

同 木本協司

川崎市川崎区夜光1丁目3番1

号 旭化成工業株式会社内

⑨出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜通1丁目25番地の1

⑩代 理 人 弁理士 三宅正夫

最終頁に続く

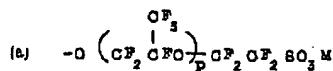
明 細 書

1 発明の名称

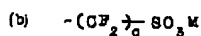
二層構造を有するフッ素系陽イオン交換膜及びその製造方法

2 特許請求の範囲

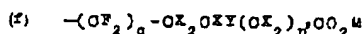
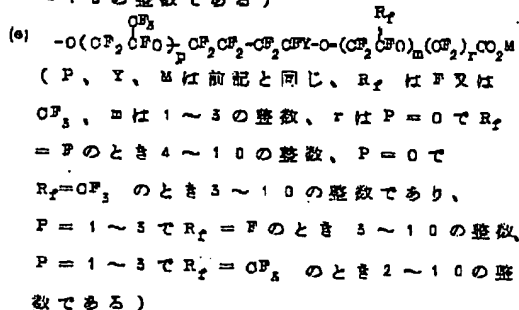
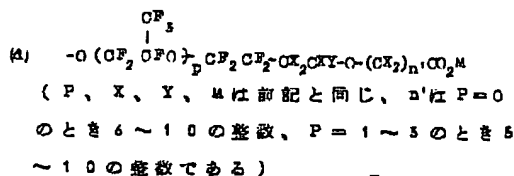
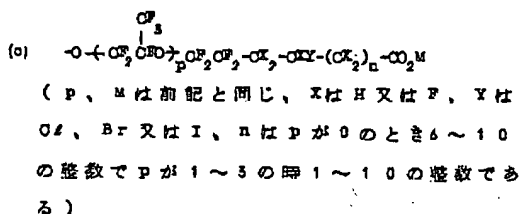
(1) 膜内に存在する交換基の種類により区別された、表面に平行な二つの層よりなり、一方の層に下記側鎖(a)および/または下記側鎖(b)なる構造のスルホン酸基を有し、他の層には下記側鎖(c)、(d)および(e)から選ばれた少くとも一種類のカルボン酸基および/または下記側鎖(f)、(g)および(h)から選ばれた少くとも一種類のカルボン酸基を有するフッ素系陽イオン交換膜。



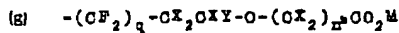
(Pは0又は1～3の整数、Mは水素、金属、またはアンモニウム基を示す)



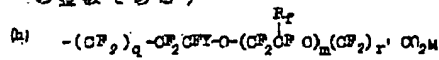
(qは1～6の整数、Mは前記と同じ)



(q, X, Y, M は前記と同じ、 n' は1~10の整数である)



(q, X, Y, M は前記と同じ、 n' は5~10の整数である)



(q, Y, m, M, R_f は前記と同じ、 r' は R_f がFの時3~10の整数であり、 $R_f = \text{CF}_3$ の時は2~10の整数である)

(2) スルホン酸基を有する側鎖が(a)であり、カルボン酸基を有する側鎖が(c)、(d)および(e)から選ばれた少くとも一種類のカルボン酸基を含む二層構造を有する特許請求の範囲第1項記載のフッ素系陽イオン交換膜。

(3) スルホン酸基を有する側鎖が(c)であり、カルボン酸基を有する側鎖が(d)、(e)および(f)から選ばれた少くとも一種類のカルボン酸基を含む二層構造を有する特許請求の範囲第1項記載のフッ素系陽イオン交換膜。

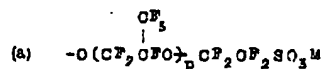
(4) スルホン酸基を有する側鎖が(a)および(c)から

なり、カルボン酸基を有する側鎖が、(a)、(d)および(e)から選ばれた少くとも一種類のカルボン酸基および、(c)および(f)から選ばれた少くとも一種類のカルボン酸基を含む二層構造を有する特許請求の範囲第1項記載のフッ素系陽イオン交換膜。

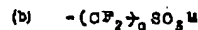
(5) カルボン酸基が少くとも100オングストローム以上の厚さで表面層に存在する特許請求の範囲第1項乃至第4項いずれかに記載のフッ素系陽イオン交換膜。

(6) 下記側鎖(a)および/または下記側鎖(c)なる構造のスルホン酸基を有するフッ素系共重合体膜状物のスルホン酸基の全部、または一部を置換基 $-\text{OF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$ (Y' はO, Br, H、金属又は NH_4 である)又は該スルホン基の一部を $-\text{OF}_2\text{Y}'$ (Y' はO, Br又はIである)に変換した後、カルボン酸基を有する不飽和化合物と反応させてカルボン酸基を有する側鎖に転換せしめることを特徴とする、表面上平行なスルホン酸基を有する層とカルボン酸基を有する層

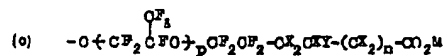
の二つの層からなり、スルホン酸基を有する層は側鎖(a)および/又は側鎖(c)を有し、カルボン酸基を有する層は側鎖(b)、(d)および(e)から選ばれた少くとも一種類のカルボン酸基および/又は(f)、(e)および(f)から選ばれた少くとも一種類のカルボン酸基を存在させるフッ素系陽イオン交換膜の製造方法:



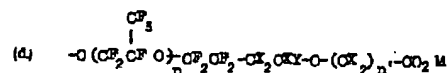
(p は0又は1~5の整数、 M は水素、金属、またはアンモニウム基である)



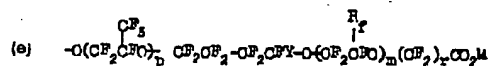
(q は1~6の整数、 M は前記と同じ)



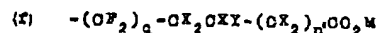
(p, M は前記と同じ、 X はH又はF、 Y はO, Br, I、 n は $p=0$ の時6~10の整数で、 $p=1\sim5$ の時1~10の整数である)



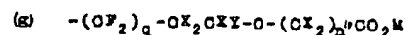
(p, X, Y, M は前記と同じ、 n' は $p=0$ のとき6~10の整数、 $p=1\sim5$ のとき5~10の整数)



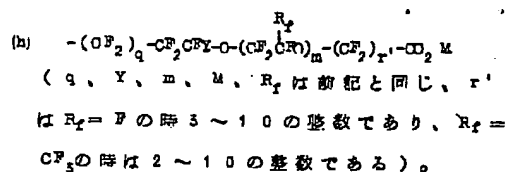
(p, X, Y, M は前記と同じ、 R_f はF又は CF_3 、 m は1~3の整数、 r は $p=0$ で $R_f=F$ のとき4~10の整数、 $p=0$ で $R_f=\text{CF}_3$ のとき3~10の整数、 $p=1\sim5$ で $R_f=F$ のとき3~10の整数であり又は $p=1\sim5$ で $R_f=\text{CF}_3$ のとき2~10の整数である)



(q, X, Y, M は前記と同じ、 n' は1~10の整数である)



(q, X, Y, M は前記と同じ、 n' は5~10の整数である)



本発明の詳細な説明

本発明は、二層構造を有する改良された陽イオン交換膜、およびその製造方法に関する。

詳しくは、本発明は特定の側鎖に結合したカルボン酸基を表面部に有するパーフルオロカーボン重合体よりなる陽イオン交換膜、及びその製造方法に関するものである。

側鎖にスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体よりなる陽イオン交換膜は従来公知(例えば Du Pont 商品 'Nafion',)であるが、この膜は、大量の水銀イオンが膜を通過し陰極室から陽極室へ移動する為、食塩等のアルカリ金属ハロゲン化物を電解して苛性アルカリを生成する際、電流効率が低いという欠点があつた。

上記の欠点を解決すべく、我々は既に特開昭

50-84111、特開昭52-19688等に種々のカルボン酸基を有する膜を提案している。

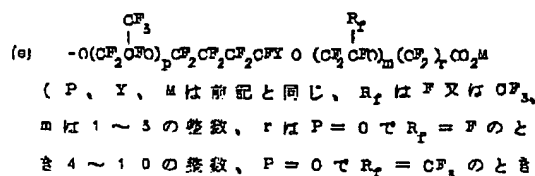
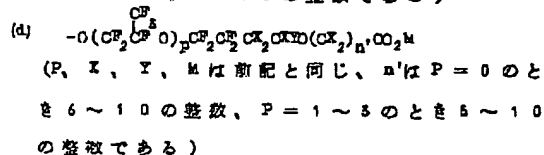
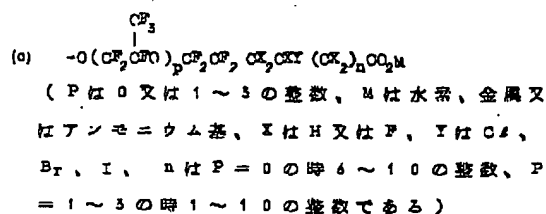
我々は、更に優れたフルオロカーボン重合体よりなる陽イオン交換膜を得る目的で鋭意研究した結果、カルボン酸基を有する特定の不飽和化合物を用いて基体の膜状物に付加結合せしめることにより食塩の電解においても高性能を示す陽イオン交換膜が容易に得られることを見出し、本発明を完成するに至つたものである。

先に、我々が特開昭52-19688号において提案した陽イオン交換膜は、カルボン酸基に交換できる化合物を基体の膜状物に付加させて製造されるが、その工程において、付加反応率が低く、又、後処理工程が複雑である為、得られる膜の品質が不均一になり易く、製造コストも高いという欠点があつた。

これに対し、本発明によつて得られる膜は、カルボン酸基を有する特定の不飽和化合物を用いて製造される為、工程中の付加反応率が非常に優れ、しかも複雑な後処理をする必要もないので溶解性

能が高く、均一な品質の膜が安価なコストで製造できるという優れた特徴がある。

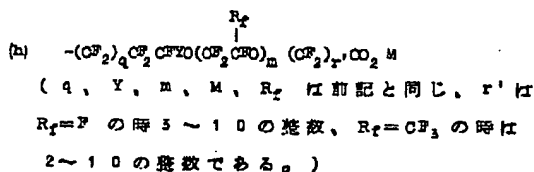
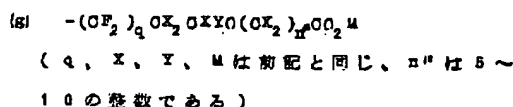
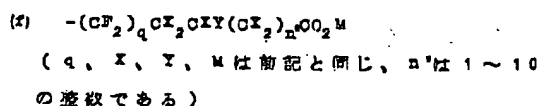
本発明により製造される陽イオン交換膜は、交換基として下記の構造(a)~(d)から選ばれた少くとも一種類以上のカルボン酸基を有するものである。



3~10の整数、P=1~3でR_f=Fのとき

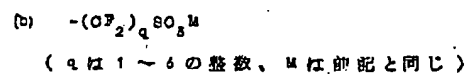
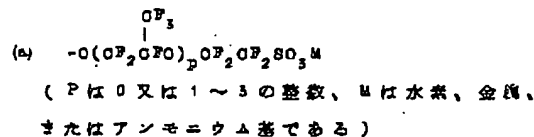
3~10の整数、又はP=1~3でR_f=CF₃の

とき2~10の整数である)



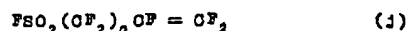
本発明に於て陽イオン交換膜の交換基を、全部上記の何れかのカルボン酸基にすることができ、スルホン酸基と共存させることもできる。食塩等のアルカリ金属ハロゲン化物の電解に用いるという観点からすると、好ましい膜の形状は、

表層部にだけカルボン酸基が存在し、他の部分には下記の(a)又は(b)から選ばれた少くとも一種類以上のスルホン酸基が存在する形状であり、上記のカルボン酸基の存在する層の厚みとしては、少くとも100オングストローム以上にするのが好ましい。



なか、電解時にかいて、陽極液は通常酸性に保たれるのでカルボン酸基の存在する層を陰極側に向けるのが好ましい。

又、本発明における交換膜のスルホン酸基が存在する層は、交換容量の異なる重合体から形成されてもかまわない。この場合、交換容量の差が150以上あるのが好ましく、又、交換容量の大きい部分がカルボン酸基の存在する層と隣接し

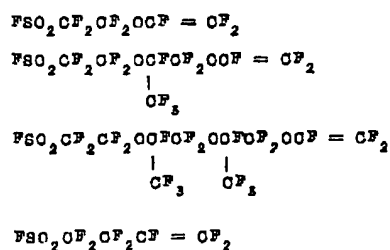


(q は 1 乃至 6 の整数。)

のスルホニルフロライド基を持つフルオロカーボンビニル化合物との共重合体を膜状に成型した後ケン化して $-CF_2BO_3M$ (M は水素、金属、またはアンモニウム基を示す)に転化することにより製造される。

フッ素化エチレンの代表例としては、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどがある。

上記一般式(4)及び(5)のスルホニルフルオリド
基を持つフルオロカーボンビニール化合物の代表
例としては、次のものがある：



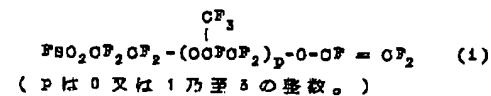
てあり、これらの厚みの合計が全体の厚みの $\frac{1}{2}$ 以下であるのが好ましい。

カルボン酸基が存在する層のカルボン酸基の存在量は、該層に存在する全交換基数に対し、好ましくは25%以上、更に好ましくは50%以上である。

以下、本発明の陽イオン交換膜の製造方法について述べる。

本発明において、基体となる膜状物は、交換基としてスルホン酸基を有しており、該スルホン酸基は一旦置換基 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{Y}'$ 又は $-\text{CF}_2\text{Y}'$ (Y' は Cl 、 Br 、 H 、金属又は NH_4 、 Y' は Cl 、 Br 、又は I) に変えられた後、カルボン酸基を含む不飽和化合物と反応せしめられる。

スルホン酸基を含む基体のパーフルオロカーボン重合体膜状物は、フッ素化エチレンと一般式(1):



および、一般式(3)：

最も好適なフッ化スルホニル含有モノマーは
パーフルオロ(3, 6-ジオキサ-4-メチル-
7-オクテンスルホニルフルオリド)(以下
P S 及 P V B と略称する)

$$F80, OF, OF, 00FCH, 00F = OF, \tau \text{ である。}$$

本発明の陽イオン交換膜の製造に用いられる好適な共重合物は、パーフルオロカーボン化合物であるが、重合体のスルホン基が結合した炭素原子にフッ素原子が結合している限り、他のものを用いることもできる。最も好適な共重合体組成は、スルホンフロライド基を交換基とみなした時、交換容量が一般には0.3～1.3ミリグラム当量／グラム乾燥樹脂、好ましくは0.6～1.0ミリグラム当量／グラム乾燥樹脂のものである。本発明に用いられる共重合体は、フッ素化されたエチレンの均一又は共重合体に対し用いられる公知の一般的な重合法によつて作られる。本発明の共重合体は、非水系で重合する方法および水系で重合する方法があり、重合温度は一般に0℃ないし200℃、

圧力は1~200 kg/cm² で重合される。非水系重合はフッ素化された溶媒中で行なわれることが多い。適当な非水溶媒は、不活性な1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオロエタンまたはパーフルオロ炭化水素、たとえばパーフルオロメチルシクロヘキサン、パーフルオロジメチルシクロブタン、パーフルオロオクタン、パーフルオロペンゼンなどである。

共重合体を製造する為の水溶液法は、モノマーと遊離基開始剤及び分散剤を含有する水性溶媒に接触させて水にぬれないまたは顆粒状の重合体粒子のスラリーを得る方法またはモノマーを遊離基開始剤およびテロメリゼーションに対して不活性な分散剤の両方を含む水性媒体と接触させ、重合体粒子のコロイド性分散物を作り、この分散物を凝縮させる方法などがある。

重合後、重合体は膜状に成型される。この成型は通常、溶解して薄い膜を成型する一般の技術を用いることができる。

共重合体は薄膜に成型後、機械的な補強物質の

網などで裏打ちして強度を増大するのに役立つことができる。この様な裏打ちには、ポリテトラフルオロエチレン繊維から作られた網が最も適しているが、多孔性ポリテトラフルオロエチレンシート等もまた有用である。

次に上記重合体の膜状物の制膜 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ は、一般式



(Y' は Cl, Br, H, 金属又は NH_2)

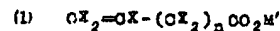
あるいは



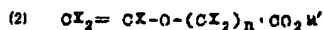
(Y'' は Cl, Br, 又は I)

で表わされる置換基に変えられ、下記のカルボン酸基を有する不飽和化合物と反応させられることにより、前述の(1)~(4)のカルボン酸基に変えられ、PBEPVE からなる基体のときは(1)、(4)又は(4)のカルボン酸基を有する。

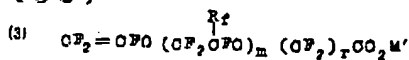
用いられる不飽和化合物を一般式で表示すると次の(1)、(2)、(3)で代表される。



(X は H 又は F、n は 1~10 の整数、M' は H、金属、又は $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ のアルキル基である)

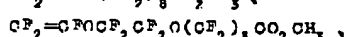
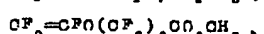
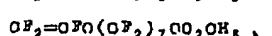
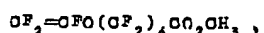
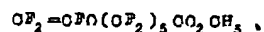
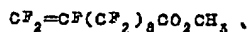
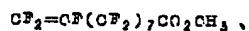
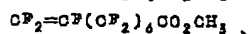
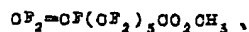


(X、M' は上記と同じ、n は 5~10 の整数である)



(M' は上記と同じ、m は 1~3 の整数、r は 2~10 の整数、R_F は F 又は CF_3 である)

得られる膜の透析時における耐薬品性という観点からみて、好ましい化合物は X = F のときである。例えば



等がある。

$-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を有する膜状物を置換基(4)、(2)に変換するには、 $-\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ を一旦アルカリでカルボン酸基にした後、五塩化リン等のハロゲン化剤と反応せしめることにより置換基(4)とすることができ、更に置換基(4)を I_2 、 Br_2 等で処理することにより容易に置換基(2)を得ることができる。

本発明において反応性及び入手の容易さの点から好ましい置換基は(4)の場合、Y' = Cl、Br であり、(2)の場合は Y' = I である。

上記(1)(2)(3)の不飽和化合物を置換基(4)又は(2)と

反応させるには、紫外線、熱、電子線およびラジカル開始剤等が用いられるが、反応性及び得られる膜の性能から見て好ましいのはラジカル開始剤を用いることである。

ラジカル開始剤としては、過酸化物化合物、ジアゾ系化合物、あるいは無機化合物等があり、使用する場合は、反応温度、反応時間によつて任意に選択ができる。好ましいものとしては、半減期が使用される温度において数時間〜20時間位の寿命を持つラジカル開始剤が良く、例えば過酸化ジセーブテル、過酸化ジタミル、過酸化プロピオニル、過酸化イソブチリル、過酸化チカノイル、過酸化ラウロイル、過酸化ベンゾイル、過酸化ノクタールベンゾイル、過酸化ジ炭酸ジイソプロピル、過酸化ジセーブテル、過ピペリン酸セーブテル、アセチルシクロヘキサンスルホニルパーオキサイド、アジイソバレロニトリル、アジビスイソブチロニトリル等がある。

反応において、溶媒を用いずに反応させることもあるが、一般には溶媒を用いた方が反応が良好

であり、又、反応を開始しやすい。用いられる溶媒は、水及び一般の極性溶媒がよく、極性溶媒のうちで、反応性及び入手の容易さの点から好ましいのは、グライム系、ニトリル系、エステル系等の溶媒であり、例えば、ジグライム、テトラグライム、アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾイルニトリル、アジポニトリル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、オクタノ酸エチル、吉草酸エチル等がある。

反応温度は、任意に取ることができるが操作性及び処理層の厚み調節の観点から一般には -100°C 〜 300°C で好ましくは -20°C 〜 200°C 更に好ましくは室温〜 150°C が良い。反応温度の設定は、用いられるラジカル開始剤の半減期を考慮して決めるのが望ましい。

反応時間は、用いられるラジカル開始剤、溶媒、不飽和化合物、反応温度、更に処理しようとする膜の厚み等の多くの条件に依存するが、一般には規定できないが、操作性の点からすると一般には1分〜300時間、好ましくは30分〜50時間、

更に好ましくは1〜20時間の範囲が用いられる。

本発明において、カルボン酸基が存在する層を一方の表面にだけ形成させるためには、基体のスルホン酸基をあらかじめ任意の厚みと任意の密度に置換基(Ⅲ)あるいは(Ⅳ)に転換した後、本発明に従い前記のカルボン酸基を有する不飽和化合物と反応せしめることにより達成できる。又、置換基(Ⅲ)を用いる時、任意の厚み以上、例えば基体の膜状物に存在するスルホン酸基を全て(Ⅲ)に変換した後、前記のカルボン酸基を有する不飽和化合物と反応させる際の反応条件を適当に選ぶことにより生成するカルボン酸基の存在する層の厚みと密度を任意に制御できる。しかる後に、残余の(Ⅲ)を加水分解することにより容易にスルホン酸基にすることができる。

以上の反応は、膜の表面から徐々に進行し、カルボン酸基を有する不飽和化合物と反応した後は、アルカリでケン化するだけで本発明の目的に付いた膜を作ることができる。

本発明により陽イオン交換膜中のカルボン酸基

を有する層がハロゲン化アルカリ金属水溶液の電解時に陰極液に接するため、高濃度の苛性ソーダを取得する電解においても、有効に水素イオンの拡散を防止し、高い電流効率で電解を行なうことができる。

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

実施例1

テトラフルオロエチレンとパーフルオロ(3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクタンスルホニルフルオリド)を1,1,2-トリクロル-1,2,2-トリフルオロエタン中で、パーフルオロプロピオニルパーオキサイドを開始剤として、重合温度 45°C 、重合時の圧力を5気圧として共重合した。この重合物の交換容量をケン化后測定すると、0.95ミリグラム当量/グラム乾換樹脂であつた。

この共重合体を、厚さ0.3mmのフィルムに加熱成形した後、2.5規定苛性ソーダ/50gメタノ

ール中60℃で16時間でケン化し、1規定塩酸中でB型に戻した後、1対1の重量比で五塩化磷とオキシ塩化磷混合液中で、120℃-20時間加熱還流し、スルホニルクロライド型にした。反応終了後四塩化炭素で洗浄し、表面赤外スペクトルを測定したところ、スルホニルクロライドの特性吸収帯 1420 cm^{-1} の吸収が強くあらわれ、クリスタルバイオレットによる染色を行つても膜は全く染色されなかつた。この膜2枚を、ステンレス製の枠の間にポリテトラフルオロエチレン製のパッキンを用いて締めつけた。この枠をガラス容器内に設置し、容器内に10重量%の $\text{CF}_3\text{COO}(\text{CF}_2)_5\text{CO}_2\text{OH}$ 希薄水溶液を注入し、充分枠が浸漬する量を入れ、次いで、過酸化ジ-tert-ブチル(以後、パーブチルDと略称する)をビニル化合物に対し3倍モル量を仕込んだ。反応容器に冷却器を付設し、又、 N_2 ガスを50cc/minの流量で流通させながら、100℃の恒温槽に設置した。この際、容器内は撹拌棒で撹拌をしており、5時間反応後、膜を取り出し、水洗を充分行い、

上記Na型の電解用隔膜を、2.5規定苛性ソーダ水溶液に90℃で16時間平衡させ、処理面を陰極側に向けて電解槽に組み込み、食塩電解隔膜としての電流効率を求めたところ、91%であつた。

電解槽は通電面積 15 cm^2 ($5\text{ cm} \times 3\text{ cm}$)で電解用隔膜を介して陽極室および陰極室とから成っている。陽極は寸法安定性を有する金属電極、陰極には鉄板を用い陽極室にはpH5の3規定食塩水溶液、陰極室には35%苛性ソーダ水溶液を90℃で循環させながら、50アンペア/ dm^2 の電流密度で通電し、時間当り陰極室に生成した苛性ソーダ量を通電量より計算される理論量で除し、電流効率を計算した。

参考例1

実施例1で得たスルホニルクロライド型の膜を2.5規定苛性ソーダ/50%メタノール中でケン化し、スルホン酸型のイオン交換膜の比電導度と電流効率を、実施例1の条件で測定したところ夫々 $13.0 \times 10^{-3}\text{ mho/cm}$ 、55%であつた。

特開昭54-6887(7)

表面赤外吸収スペクトルと膜断面観察を行つたところ、 1420 cm^{-1} の吸収帯は消滅し、新たに 1790 cm^{-1} にカルボン酸メチルエステルの吸収帯が現われた。

この膜を、2N-NaOH/50%メタノールで、60℃16時間加水分解を行つたところ、 1790 cm^{-1} の吸収帯は、 1680 cm^{-1} に移動した。非処理層にあるスルホニルクロライド基は同時に、加水分解を受け 1060 cm^{-1} にスルホン酸ナトリウムの吸収帯を生じる。

マラカイト・グリーンで染色し、膜の断面観察を顕微鏡で行うと、青紫色に染まるカルボン酸が表層より0.2ミル程度あつた。

この膜の比電導度は、0.1N-NaOH水溶液中で $10.7 \times 10^{-3}\text{ mho/cm}$ であつた。

膜の比電導度の測定は、膜を完全にNa型とした後、0.1規定苛性ソーダ水溶液中に、液を更新しつつ常温で10時間浸漬平衡させて、0.1規定ソーダ水溶液中にて25℃に保ちながら交流1000サイクルを通じ、膜の電気抵抗を測定求めた。

実施例2

実施例1で得られたスルホニルクロライド型の膜を2枚、テフロン樹脂製の枠の間にテフロン製パッキンを用いて締めつけ、テフロンライニングしたガラス容器内に入れた。

2.0N-NaOH/50%メタノールで60℃、18時間処理した後、水洗を十分して乾燥した。この膜をマラカイト・グリーンで染色すると、黄色に染色される層と染色されない層に界面が、はっきりした表面に平行な2層に区別される。又、染色されない層の厚みは約10μであつた。赤外吸収スペクトルで分析すると染色層は 1060 cm^{-1} に吸収帯を持つ、スルホン酸ナトリウムを有する層で、染色されない層は 1420 cm^{-1} に吸収帯を持つスルホニルクロライド基を有する層であつた。

この膜を上記枠組みに染色されない面を外側に2枚背中合わせて設置し、ガラス容器に入れ、炭酸が飽和溶解している水溶液を、膜が十分浸漬するように加える。その後90℃で8時間処理した後、水洗を十分し乾燥させる。

この膜をマラカイト・グリーンで染色したところ黄色の染色層と染色されない層で、2層になっている。染色されない層の厚みは約10μで、この層を赤外吸収スペクトルで分析すると、1420 cm^{-1} の吸収帯は消失し、新たに910 cm^{-1} に吸収帯を持つ $-\text{OF}_2$ が生成しているのが確認された。

このようにして得られた膜を、 $\text{OF}_2=\text{O}^{\text{F}_2}\text{OCF}_2\text{O}^{\text{F}_2}\text{F}$ (OF_2)₂CO₂H と水の混合（重量比1:20）系で、ブジビスイソプロピロニトリルを用い75℃で10時間反応せしめた。表面赤外吸収スペクトルで観察すると910 cm^{-1} の吸収帯は消滅し、1780 cm^{-1} に新しい吸収帯を生じているのが判る。

染色チェックするとカルボキシル基層が表面より約10μの厚みで存在していることが分つた。

この膜を実施例1と同じ条件下で、電流効率を測定したところ95%であつた。

実施例3

テトラフルオロエチレンとパーフルオロ-3,6-ジオキサ-4-メチル-7-オクテンスルホンフロライドを1, 1, 2-トリクロル-1, 2,

(重量比1:1)と120℃、40時間反応させ、スルホンクロライド型に転化させた。反応終了後、四塩化炭素中で洗浄させながら、4時間洗浄し、40℃で真空乾燥した。

表面赤外スペクトルを測定したところ、重合体1及び2の両共に、スルホンクロライドの吸収が1420 cm^{-1} に現われ、スルホン酸の吸収である1060 cm^{-1} は完全に消失していた。

この膜を重合体2の方を2枚合わせにして、ポリテトラフルオロエチレン樹脂で出来た枠にセットし、ポリテトラフルオロエチレン製のパツカンを用いて、締めつけた。

その後、 $\text{OF}_2=\text{O}^{\text{F}_2}\text{OCF}_2\text{O}^{\text{F}_2}\text{F}$ を用い実施例1)と同じ操作で反応時間だけ7時間とし、後処理も同一にして、電流効率を測定したところ、95%であつた。なお、カルボン酸層の厚みは染色チェックすると、0.25ミルであつた。

実施例4

実施例1と同じ方法で、厚さ0.20mmのスルホンフロライド型の膜をつくり、この片面を

特開昭54-6887(8)

2-トリフルオロエタン中で、パーフルオロプロピオニルパーオキサイドを重合開始剤とし、重合温度45℃、圧力5 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ に保持しながら重合させた。これを重合体1とする。

同じ操作で、圧力を3 $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ に保持しながら重合させた。これを重合体2とする。

これらポリマーの一部をそれぞれ、5規定カセイソーダ水溶液とメタノールの混合溶液（容積比1:1）で90℃、16時間、加水分解処理し、スルホン酸ナトリウム型にした後、それぞれの交換容量を測定したところ、重合体1は0.74ミリ当量/g-乾燥樹脂、重合体2は0.91ミリ当量/g-乾燥樹脂であつた。

重合体1, 2を加熱成形し、それぞれ50μ、100μの膜に成形後、両膜を合わせて加熱成形して複合膜を製造した。この膜を上記の加水分解条件にて処理し、スルホン酸ナトリウム型の複合膜にした。

次に、1規定塩酸水溶液で処理して、H型にした後、五塩化リンとオキサン塩化リンとの混合液

2.5規定苛性ソーダ/50%メタノール水溶液を用いてケン化した。この膜のケン化しない面を下にして、400デニールのマルチフィラメントで縦横ともインチ当り40本打ち込んだ平織りのもので厚みが0.15mmのポリテトラフルオロエチレン製の織物の上に置き、膜を真空で引きつつ270℃に加熱して織物を膜に埋め込んで補強した。

この膜を実施例1と同じ方法でスルホンクロライド型に変え、ポリテトラフルオロエチレン樹脂でできた枠を用い織物を埋め込んだ面を内側にし2枚合せにして枠を実施例2と同じ条件下で反応せしめたところ、電流効率は94%であつた。

参考例2

実施例4で得た補強後の膜をケン化し、実施例1と同じ条件で比電導度、電流効率を測定したところ、それぞれ $6.0 \times 10^{-3} \text{ mho/cm}$ 、58%であつた。

代理人 三宅正夫

第1頁の続き

⑦発明者 羽根俊興
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内
同 浜田正人
川崎市川崎区夜光1丁目3番1
号 旭化成工業株式会社内

特開 昭54- 6887(9)

JP-A-S54(1979)-6887

DESCRIPTION

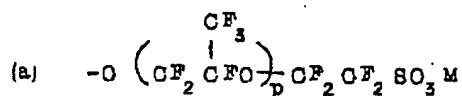
5 1. Title

Fluorine-based cation exchange membrane having two-layered structure and production method thereof

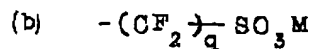
2. Claims

10 1. A fluorine-based cation exchange membrane consisting of two layers parallel to a surface separated by species of an exchange group present within a membrane,

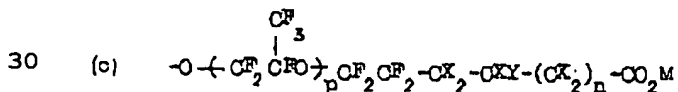
containing a sulfonic acid group having a structure
15 of the following side chain (a) and/or the following side chain (b) within one layer,
containing at least one species of a carboxylic acid group selected from the group consisting of the following side chains (c), (d) and (e) and/or at least one species of
20 a carboxylic acid group selected from the group consisting of the following side chains (f), (g) and (h) within the other layer.



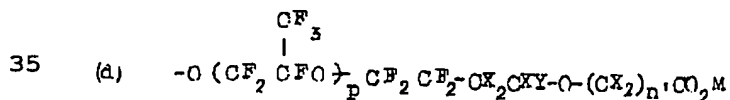
25 wherein p represents an integer of 0(zero) or 1 to 3, M represents hydrogen, a metal or ammonium group.



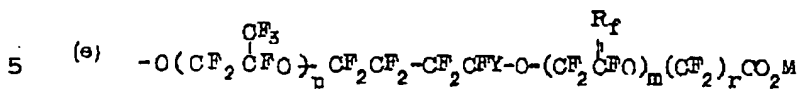
wherein q is an integer of 1 to 6, M is as defined above.



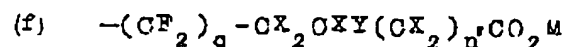
wherein p and M are as defined above, X is H or F, Y is Cl, Br or I, n is an integer of 6 to 10 when p is 0 or an integer of 1 to 10 when p is 1 to 3.



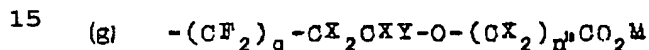
wherein P, X, Y and M are as defined above, n' is an integer of 6 to 10 in case of P = 0 or an integer of 5 to 10 in case of P = 1 to 3.



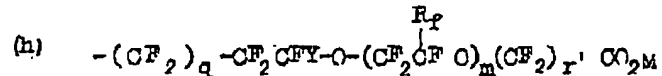
wherein P, Y and M are as defined above, R_f is F or CF₃, m is an integer of 1 to 3, r is an integer of 4 to 10 in case of P = 0 and R_f = F, an integer of 3 to 10 in case of P = 0 and R_f = CF₃, an integer of 3 to 10 in case of P = 1 to 3 and R_f = F or an integer of 2 to 10 in case of P = 1 to 3 and R_f = CF₃.



wherein q, X, Y and M are as defined above, n' is an integer of 1 to 10.



wherein q, X, Y and M are as defined above, n'' is an integer of 5 to 10.



20 wherein q, Y, m, M and R_f are as defined above, r' is an integer of 3 to 10 when R_f is F or an integer of 2 to 10 in case of R_f = CF₃.

(Omitted)